

(19) **KOREAN INTELLECTUAL PROPERTY OFFICE**

## KOREAN PATENT ABSTRACTS

(11)Publication number: **1020040012835 A**

(43)Date of publication of application: **11.02.2004**

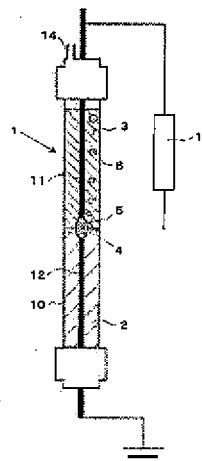
(21)Application number: **1020037014891**  
(22)Date of filing: **14.11.2003**  
(30)Priority: **..**  
(51)Int. Cl **C01B 3/32**

(71)Applicant: **SEKINE YASUSHI**  
(72)Inventor: **SEKINE YASUSHI**  
**WATANABE MASATO**

**(54) METHOD AND APPARATUS FOR LIQUID PHASE REFORMING OF HYDROCARBON OR OXYGEN-CONTAINING COMPOUND**

(57) Abstract:

A method for liquid phase reforming, characterized in that a pulse discharge of electricity is carried out in a liquid containing a hydrocarbon or an oxygen-containing compound and water, thereby reacting the hydrocarbon or the oxygen-containing compound with water to form hydrogen and carbon monoxide. The method has technical features that the objective hydrogen and carbon monoxide are produced by the pulse discharge of electricity in a liquid, that the reaction can be carried out at an ordinary temperature under an ordinary pressure, and that it does not need a process step for separating an unreacted material from the product, and further that by-products such as acetylene are dissolved and absorbed in the liquid, and are again reacted and, as a result, converted to a synthesis gas.



copyright KIPO & WIPO 2007

### Legal Status

Date of request for an examination (00000000)

Notification date of refusal decision (00000000)

### Final disposal of an application (withdrawal)

Date of final disposal of an application (20081217)

Patent registration number ( )

Date of registration (00000000)

Number of opposition against the grant of a patent ( )

Date of opposition against the grant of a patent (00000000)

Number of trial against decision to refuse ( )

Date of requesting trial against decision to refuse ( )

Date of extinction of right ( )

(19)대한민국특허청(KR)  
(12) 공개특허공보(A)

(51) . Int. Cl.<sup>7</sup>  
C01B 3/32

(11) 공개번호 10-2004-0012835  
(43) 공개일자 2004년02월11일

(21) 출원번호	10-2003-7014891		
(22) 출원일자	2003년11월14일		
번역문 제출일자	2003년11월14일		
(86) 국제출원번호	PCT/JP2002/004605	(87) 국제공개번호	WO 2002/92499
(86) 국제출원출원일자	2002년05월13일	(87) 국제공개일자	2002년11월21일

(30) 우선권주장 JP-P-2001-00144652 2001년05월15일 일본(JP)

(71) 출원인 세키네 야스시  
일본국 도쿄도 네리마쿠 가스가초 3초메 4-7

(72) 발명자 세키네 야스시  
일본국 도쿄도 네리마쿠 가스가초 3초메 4-7

와타나베 마사토  
일본국 도쿄도 세타가야쿠마쓰바라5초메19-5

(74) 대리인 조의제  
남사준

심사청구 : 없음

(54) 탄화수소 및 산소함유화합물의 액상리포밍 방법 및 장치

요약

펄스방전이 탄화수소 또는 산소함유화합물과 물을 포함한 액체내에서 수행됨으로써, 탄화수소 또는 산소함유화합물을 물과 반응시켜 수소와 일산화탄소를 형성하는 것을 특징으로 하는 액상리포밍방법. 이 방법은, 펄스방전에 의해 액체내에서 목적의 수소와 일산화탄소가 생성되고, 반응은 상온상압하에서 수행될 수 있고, 생성물로부터 미반응물을 분리하는 공정이 불필요하며, 또한 아세틸렌과 같은 부산물들은 액체 중에 용해되어 흡수되고 다시 반응되기 때문에 합성가스로 전환되는 기술적 특징들을 가진다.

대표도

도 1

색인어

리포밍, 액체, 물, 탄화수소, 산소함유화합물, 일산화탄소, 수소

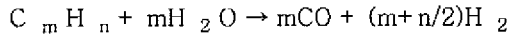
명세서

기술분야

본 발명은 탄화수소 및 산소함유화합물의 액상리포밍(liquid-phase reforming, 개질)의 방법 및 장치에 관한 것이다.

## 배경기술

종래, 탄화수소와 수증기의 반응을 통해, 수소와 일산화탄소를 생성하는 방법(수증기리포밍방법)이 알려져 있다. 소위 수증기리포밍(steam reforming)은, 일반적으로 다음의 화학반응식으로 표현된다:



수증기리포밍에 의해 얻어진 수소와 일산화탄소의 혼합가스('합성가스'로 일컫음)는, 소위 'C1화학' 카테고리의 핵심 성분들로서 역할을 하는 중요한 공업원료이고, 메탄올, 암모니아 및 디메틸에테르의 합성을 위한 합성원료로서 이용되며, 또한 가솔린 등을 생산하기 위한 피셔-트롭쉬반응(Fischer-tropsch reaction)의 원료로도 이용된다.

일반적으로, 수증기리포밍은, 알루미나(alumina)를 담체(carrier)로 하고 나 켈촉매를 사용하여, 600℃ 내지 850℃의 고온, 약 5 내지 100기압의 고압하에서 수행된다. 그러나, 고온고압에서 실시되는 이러한 방법은, 불리하게도 고온고압에 견딜 수 있는 견고한 반응장치를 요구하고, 고온고압조건을 실현하기 위한 많은 비용을 소요한다. 게다가, 이러한 종래방법은, 일산화탄소에 대한 비교적 낮은 선택률(즉, 원료의 탄화수소를 구성하는 탄소원자 중 일산화탄소로 되는 비율), 및 다양한 부역반응들(side adverse reactions)을 야기함으로써 인해, 생성된 부산물들로 인해 반응관을 폐색하고 촉매를 열화시키는 문제점을 가진다.

상술된 종래의 상황들에 대하여 예의연구한 결과, 본 발명의 발명자들은, 어떠한 촉매의 사용없이도 종래의 리포밍방법보다 저온, 상압(normal pressures)에서 실시될 수 있고, 일산화탄소에 대해 고도로 선택적이며 잡다한 반응들을 일으키지 않는 신규한 수증기리포밍방법을 고안하고, 상기 수증기리포밍방법에 대하여 특허출원하였다(일본특허출원 제2001-152432호). 상기 수증기리포밍방법은, 기체의 사슬탄화수소(chain hydrocarbon)와 수증기를 포함한 혼합가스에서, 직류펄스방전에 의해 사슬탄화수소를 수증기와 반응시킴으로써, 수소와 일산화탄소를 생성할 수 있도록 한다. 이 제안된 방법은, 휴대용 반응기를 이용함으로써 소형으로 제작될 수 있고 현저하게 낮은 비용으로 실시될 수 있다. 따라서, 연료전지용 수소로서, 메탄올 및 가솔린을 대신하여, 자동차들 또는 다른 운송수단들에 개질된 연료를 공급하기 위한 천연가스를 운송할 수 있는 시스템이 기대될 수 있다.

그러나, 전술된 특허출원에서 제안된 방법은, 미반응물로부터 목적생성물들을 분리하는 단계, 및 촉매를 사용하여 수행된 종래방법보다는 훨씬 낮은 온도이지 만 적어도 수증기를 생성하는 온도까지 가열하는 온도상승단계가 필요하다. 따라서, 실온에 가까운 저온에서 반응을 일으킬 수 있는 제어용이한 방법의 필요성이 절실하다. 게다가, 전술된 방법은 불가피하게 일정량의 부산물들을 생성하는 바, 이것을 보다 감소시키는 것도 소망된다.

상술된 점에 비추어, 본 발명은, 미반응물로부터 목적생성물들을 분리할 필요없이 상온상압에서 실시될 수 있고, 아세틸렌과 같은 부산물들의 생성을 일체 방지할 수 있는 신규한 리포밍방법 및 장치를 제공하는 것을 목적으로 한다.

## 발명의 상세한 설명

본 발명에 따른 상술된 목적을 달성하기 위하여, 탄화수소 또는 산소함유화합물과 물을 포함한 액체에서, 펄스방전에 의해 탄화수소 또는 산소함유화합물을 물과 반응시키는 것을 특징으로 하는, 수소와 일산화탄소를 생성하는 액상리포밍방법이 제공된다.

## 도면의 간단한 설명

도 1은 본 발명에 따른 반응장치를 보여주는 개념도이다.

도 2는 본 발명에 따른 반응장치를 보여주는 개념도이다.

도 3은 본 발명에 따른 반응장치를 보여주는 개념도이다.

도 4는 본 발명에 따른 반응장치를 보여주는 개념도이다.

도 5는 본 발명에 따른 반응장치를 보여주는 개념도이다.

## 실시예

본 발명은, 탄화수소 또는 산소함유화합물과 물을 포함한 액체에 펄스방전을 행함으로써, 상기 탄화수소 또는 산소함유화합물이 분해 반응되어 수소와 일산화탄소를 생성하는 액상리포밍방법에 관한 것이다.

상술된 방법에 따르면, 목적의 수소와 일산화탄소는 펄스방전에 의해 생성될 수 있다. 생성물은 기체형태로 얻을 수 있기 때문에, 미반응물로부터 분리될 필요가 없다. 게다가, 아세틸렌과 같은 부산물들은 액체에 용해하여 다시 반응되어, 결과적으로 합성가스로 전환된다. '탄화수소 또는 산소함유화합물과 물을 포함한 액체'는, 탄화수소와 물, 산소함유화합물과 물, 및 탄화수소와 산소함유화합물과 물의 성분들을 포함하고, 또한 상술된 성분들과 다른 물질들의 조합도 포함한다.

또한, 본 발명은, 전술된 액상리포밍방법에서, 펄스방전이 탄화수소 또는 산소함유화합물과 물 사이에 형성된 계면(interface boundary)을 따라 수행되는 다른 특징을 가진다.

본 발명의 상기 특징에 따르면, 탄화수소 또는 산소함유화합물과 물의 반응이 계면을 따라서 진행됨에 따라, 계면에서 목적의 수소와 일산화탄소를 생성한다.

또한, 본 발명은, 전술된 액상리포밍방법에서, 펄스방전이 탄화수소 또는 산소함유화합물과 물의 혼합액에서 수행되는 다른 특징을 가진다.

본 발명의 상기 특징에 따르면, 반응이 펄스방전영역에서 발생함에 따라 계면에서 목적의 수소와 일산화탄소를 생성한다.

또한, 본 발명은, 상기 탄화수소 또는 산소함유화합물은 지방족탄화수소, 방향족탄화수소, 알코올, 에테르, 알데히드, 케톤 및 에스테르로부터 선택된 1종 이상인 다른 특징을 가진다.

본 발명의 상기 특징에 따르면, 탄화수소 및 산소함유화합물과 같은 원료들의 성질(nature)이 최적화될 수 있다.

또한, 본 발명은, 상기 액상리포밍이 촉매의 비존재하에서 수행되는 다른 특징을 가진다.

본 발명의 상기 특징에 따르면, 리포밍은 저비용으로 수행될 수 있다.

또한, 본 발명은, 반응기, 상기 반응기 내에 수용된 전극들, 상기 전극들에 직류전류를 인가하기 위한 직류전원, 및 생성된 수소와 일산화탄소를 배출하기 위한 배출구를 구비하는 액상리포밍장치를 제공한다.

본 발명의 액상리포밍장치에 따라, 액상리포밍이 수행될 수 있다. 이 장치에서, 원료들인 물, 탄화수소 및 산소함유화합물은 액체상태로 반응기에 충전되고, 전극들 사이에 전기방전이 수행되어, 결과적으로 목적의 생성물들을 생성하여 배출구를 통해 배출시킨다. 그 결과, 얻어진 목적의 생성물들은 효율적으로 이용될 수 있다.

또한, 전술된 액상리포밍방법에서 계면을 따라 펄스방전이 실시되는 경우에 사용되는 액상리포밍장치는, 반응기, 상기 반응기 내에 수용된 전극들, 상기 전극들에 직류전류를 인가하기 위한 직류전원, 및 생성된 수소와 일산화탄소를 배출하기 위한 배출구 외에, 상기 전극들 사이에 계면이 위치되도록 제어하기 위한 전극위치제어부를 구비하는 것을 특징으로 한다.

본 발명의 상기 장치에 따르면, 반응이 장시간 수행되거나 반응기 자체의 이동으로 인하여 계면의 위치가 변동되는 경우에도, 전극들은 전극들 사이에 계면이 항상 위치하도록 제어되어, 결과적으로 계면을 따라 반응을 유지할 수 있다.

이하에서, 본 발명은, 본 발명의 실시예들에 기초하여 보다 상세하게 설명될 것이다.

본 발명에 따른 리포밍방법은 일반적으로, 탄화수소 또는 산소함유화합물을 반응시키는 것을 포함한 액체에서, 펄스방전에 의해 탄화수소 또는 산소함유화합물과 물을 반응시킴으로써, 수소와 일산화탄소를 생성하는 방법들을 포함한다.

본 발명에서의 탄화수소는, 탄화수소와 물을 함유한 계(系)가 액체상태라면 특별히 한정되지 않으며, 다양한 종류의 탄화수소들로부터 선택될 수 있다. 예컨대, 선형, 가지형 또는 고리형의 알칸, 알켄 및 알킬과 같은 지방족탄화수소들, 다양한 종류의 방향족탄화수소들 및 그 화합물들의 혼합물들이 사용될 수 있다. 보다 상세하게는, 탄화수소로서, 석유나프타(petroleum naphtha), 가솔린, 등유(kerosene) 및 디젤오일(diesel oil)이 사용될 수 있다.

여기서 사용된 산소함유화합물은, 분자들에 산소원자들을 함유한 유기화합물로서, 전술된 탄화수소와 유사하게, 다양한 종류의 물질들로부터 선택될 수 있다. 예컨대, 메탄올, 에탄올, 프로판올 및 부탄올과 같은 알코올, 디메틸에테르, 디에틸에테르, 메틸에틸에테르 및 메틸-*t*-부틸에테르와 같은 에테르, 아세트알데히드 및 포름알데히드와 같은 알데히드, 메틸에틸케톤, 아세톤과 같은 케톤, 및 아세트에테르, 에틸포름산 및 디메틸탄산염과 같은 에스테르가 사용될 수 있다.

여기서 사용된 물은  $H_2O$ 를 과도하게 함유한 액체를 의미한다. 물로는, 일반적으로 알려진 물이 사용될 수 있고, 증류수, 이온교환수 및 소위 '뜨거운 물(hot water)'도 본 발명에서 사용되는 물의 개념에 포함된다.

이것을 기초로, 본 발명은, 전술된 탄화수소 또는 산소함유화합물과 물을 포함한 액체에서 펄스방전에 의해 수행되는 것을 특징으로 한다. 여기서 펄스방전은 전극들 사이에 펄스전류를 공급함으로써, 즉 전자펄스의 조사가 예컨대 1 $\mu$ s 이하와 같은 미소시간 간격들로 반복됨으로써 수행된다. 그 결과, 액상의 온도는 증가되지 않고 매우 낮은 온도에서 소망되는 반응이 일어난다. 펄스방전은 대개 일정한 간격들로 수행되나, 물론 단속적으로 수행될 수도 있다.

펄스방전을 일으키기 위하여 일반적으로 펄스전원이 공급되나, 자기여기적 방전을 위하여 DC자기여기펄스방전(DC self-excitation pulse discharge)이 적절히 이용될 수도 있다. 이러한 자기여기펄스방전에서, 펄스방전의 횟수(이하 '펄스발생빈도'로 일컫음)는 초당 약 5 내지 1000회, 바람직하게는 초당 약 50 내지 100회가 바람직하다. 펄스발생빈도는, 일정전압하에서 전류를 증가시키면 따라 증가되고, 전극들 사이의 전극갭을 크게함에 따라 감소된다. 따라서, 전압, 전류 및 전극갭은 그것들의 바람직한 값들로 자동으로 측정될 수 있도록 조절될 수 있어, 전술된 펄스발생빈도를 달성할 수 있다. 예컨대, 약 4mm의 내경을 가진 소형반응용기를 사용하는 경우, 본 발명의 장치에 약 0.1 내지 6.0 kV의 전압, 약 0.1 내지 10mA의 전류 및 약 1 내지 10mm의 전극갭을 적용하는 것이 바람직하나, 이것에 한정되는 것은 아니다. 높은 생산용량을 가진 리포밍장치가 사용되는 경우, 상술된 펄스발생빈도를 달성하기 위하여, 전극갭을 크게 하고 인가되는 전압 및 전류를 증가시키는 것이 바람직하다.

전술된 펄스방전은 반응을 일으켜, 수소와 일산화탄소를 생성한다. 이 반응은, 분자들에 방전전류, 즉 전자선들(electron rays)이 조사됨에 따라 반응을 유도하는 라디칼을 생성하는 것으로 생각된다. 탄화수소는 물, 및 주요성분으로서 아세틸렌을 포함하는 C2화합물로 분해되는 이차반응이 수반되어 일어난다. 그러나, 아세틸렌과 같은 부산물들은 물, 및 본 발명에서 원료들로 사용되는 탄화수소 및 산소함유화합물에 흡수될 수 있기 때문에, 생성된 가스로부터 부산물들을 분리할 필요는 없다. 또한, 흡수된 아세틸렌과 같은 부산물들은 펄스방전에 의해 다시 반응되어 최종적으로 합성가스로 전환된다.

본 발명은 또한, 상술된 펄스방전에 의한 반응이 촉매없이 수행될 수 있다는 것에 특징이 있다. 따라서 본 발명은, 종래 촉매를 사용한 리포밍방법을 실시하는 경우에 관련된 문제점을 제거할 수 있는 산업적 이점들을 가지며, 반응효율을 향상시키기 위하여 종래방법에서 사용된 촉매의 이점을 자유롭게 이용할 수도 있다. 하나의 예로서, 펄스방전을 수행하면서, 금속분말촉매가 탄화수소 및 산소함유화합물을 함유한 액체에 분산될 수 있다.

생성된 합성가스의 조성들에 수소가 풍부한 경우, 높은 산업적 유용성을 가지는 이차반응에 의해 생성된 수소는 산업상 이용을 위한 합성가스에 포함될 수 있다. 또한, 생성된 합성가스는 별도의 정제공정없이 산업상 실용적으로 이용될 수 있다.

도 1은 본 발명에 따른 리포밍방법을 실시하기 위한 반응장치의 일 실시예를 보여준다. 도 1에서 보인 반응장치(1)는, 석영관 또는 유리관, 세라믹관 등으로 형성된 반응기(10)를 구비한다. 반응기(10)에서, 한 쌍의 전극들(11 및 12)은 서로 대향하게 배치된다. 이 전극들은 SUS, 니켈, 구리, 알루미늄, 철 및 탄소와 같은 일반적인 재료로 구성될 수 있다. 전극의 형상은 특별히 한정되지 않으며, 침상, 평판상 또는 어떠한 다른 형상으로 형성될 수 있다. 전극(11)은 음고전압전원(negative high voltage power supply)과 같은 DC전원(13)에 접속되고, 다른 전극(12)은 접지된다.

반응을 수행하는 경우, 반응기(10)는 원료인 물(2)과 탄화수소 또는 산소함유화합물(3)로 충전된다. 도 1은 원료들이 상분리되어 계면(4)을 형성한 상태를 보여준다. 이 경우, 전극들(11 및 12)은 그 전극들 사이에 계면(4)이 위치하도록 배치된다. 전극들 사이에 DC펄스방전을 인가함으로써, 전극들 사이에 방전영역(5)이 형성되는 동시에 계면(4)을 따라 반응이 일어나고, 결과적으로 목적의 수소와 일산화탄소(6)가 생성된다. 따라서, 생성된 수소와 일산화탄소(6)는 반응기에 형성된 배출구(14)를 통해 배출되어, 다양한 용도들 및 응용들에 제공된다.

도 1에 보인 장치에서, 전극들(11 및 12)은, 계면(4)이 전극들의 거의 중앙에 위치하도록 배치되나, 계면이 전극들 중 어느 한쪽으로 기울어져 위치되도록 배치될 수도 있다. 다른 방안으로서, 계면은 전극들(11 및 12)의 세로방향(전기방전이 일어나는 방향)으로 형성될 수도 있다. 즉, 전극들은, 계면(4)이 전극들 사이에 형성되는 한, 어떠한 형상으로 배치될 수 있다.

계면(4)에 따라 발생하는 방전시, 장시간동안 반응을 계속하여 원료들을 소비하거나 반응장치(1)가 이동하는 경우에

는, 계면(4)은 이동되어 전극들 사이에서 옮겨질 수 있다. 그러한 가능성을 배제하기 위하여, 계면(4)의 이동에 따라 전극들의 위치들을 조정하기 위한 전극위치제어부(electrode position controller)가 배치될 수 있다. 전극위치제어부를 가진 실시예는 도 2 내지 4에서 모식적으로 설명된다. 도 2에서 설명된 장치는, 계면(4)을 따라 서로 대향된 전극들(11 및 12)을 가진다. 상부전극(11)은 전극위치제어부(15)를 구비한다. 전극위치제어부(15)는, 계면(4)상에 플로트부(float means, 151), 및 그 플로트부(151) 및 전극(11)을 접속하기 위한 지지부(152)를 구비한다. 이 구조는, 계면(4)의 위치에 따라 플로트부(151)가 상하로 이동하도록 하고, 그에 따라 전극(11)이 플로트부(151)를 따라 이동하도록 한다.

도 3의 실시예에서, 계면(4)은 전극들(11 및 12) 사이에 방전이 발생하는 방향으로 형성된다. 전극(12)은 전극위치제어부(15)를 구비한다. 구체적으로는, 전극위치제어부(15)는 전극(12)과 일체로 형성된 플로트부(151)를 가지기 때문에, 전극들(11 및 12) 사이의 거리를 유지한 채 전극(12)은 전극(11)의 세로방향으로 이동할 수 있다. 이 실시예는, 계면(4)의 위치가 변함에 따라 플로트부(151)가 전극(12)을 따라 상하로 이동하기 때문에, 계면(4)은 전극들(11 및 12) 사이에 일정하게 형성될 수 있다.

도 4에서 보인 실시예에서, 전극(11)은 전극요소들(111 및 112)을 포함한다. 전극요소(112)는 전극요소(111)의 세로방향으로 이동가능하게 전극요소(111)상에 탑재된 플로트부(151)에 고정되기 때문에, 전극요소(112)는 전극요소(111)의 세로방향으로 미끄러지듯 이동될 수 있다. 이 실시예에서는, 플로트부(151) 및 전극요소(112)가 계면(4)을 따라 이동하게 함으로써, 계면(4)이 전극들(11 및 12) 사이에 일정하게 형성될 수 있다.

첨부도면에는 도시되지 않았지만, 반응기(10)는 원료들을 임의로 공급하기 위한 공급구를 구비하여 연속적으로 목적의 반응을 수행할 수 있다. 물론, 본 발명의 이러한 장치에 대하여 회분식(batch-wise system)을 적용할 수도 있다.

생성된 일산화탄소를 수증기와 반응시켜(물-가스이동반응) 수소가스와 이산화탄소를 생성함으로써, 일산화탄소는 효율적인 이용을 위한 수소로 변환될 수 있다. 따라서, 합성가스에서 수소의 퍼센트는 더욱 증가될 수 있다.

도 1의 반응장치(1)는 전극들에 접속된 DC전원(13)을 가진다. 이 전원은 그것에 특별히 한정되지 않으며, 목적의 펄스방전을 일으킬 수 있는 어떠한 다른 전원으로 대체될 수 있다. 하나의 예로서, AC전원 및 정류기에 의해 반파(half-wave) 또는 전파(full-wave)의 방전전류를 공급하기 위한 전원이 적절히 사용될 수 있다.

본 발명의 장치에서 반응기(10)는, 필요에 따라 한 쌍 이상의 전극들을 가질 수도 있다.

도 1의 실시예에서 물(2)과 탄화수소 또는 산소함유화합물(3)은 표면에너지가 상이하여 자발적으로 상분리가 일어나고, 그 결과 계면(4)을 형성한다. 그러나, 필요한 계면은 어떠한 다른 방법으로 상들 사이에 형성될 수 있다. 예컨대, 계면(농도의 불연속면을 포함)은, 나노세공들(nanopores) 또는 서브나노세공들(subnanopores)을 가진 무기분자체 거름막(inorganic molecule sieving membrane)을 이용하여, 물(2)과 탄화수소 또는 산소함유화합물(3) 사이에 형성될 수 있다.

도 5에서 보인 장치는, 탄화수소 또는 산소함유화합물과 물의 혼합물(7)로 충전된 반응기(10)를 가지며, 여기서 펄스방전이 수행된다. 혼합물에서 펄스방전이 수행되는 실시예에서도, 도 1에서 보인 제1실시예와 마찬가지로 수소와 일산화탄소(6)를 생성할 수 있다. 즉, 본 실시예는, 혼합물(7)에서 펄스방전을 수행하는 것을 제외하고는, 도 1의 실시예와 동일하다.

상기 혼합물(7)은, 물과 에탄올의 혼합과 같은 무점가제혼합, 표면활성제를 이용한 에멀션혼합 또는 기계적혼합수단을 이용한 기계적혼합 등에 의해 얻어질 수 있다. 에멀션혼합의 경우, 수중유형(oil-in-water type, o/w)혼합수단 또는 유중수형(water-in-oil type, w/o)혼합수단이 이용될 수 있다.

본 발명의 리포밍장치는 상온상압에서 수소가 풍부한 불순물이 적은 합성가스를 생성할 수 있기 때문에, 휴대용 수소 생성장치로 제조할 수 있다. 이러한 휴대용 수소생성장치는 연료전지용 수소공급장치로서 운송수단들에 장착될 수 있다.

본 발명의 실시예들은 이하에서 특정하게 설명되지만, 본 발명은 이하 실시예들에 한정되는 것은 아니다.

#### 실시예 1

도 1에서 보인 장치는 본 발명의 반응장치로서 제작되었다. 본 발명에 따른 원료들로 충전된 반응기는, 10mm의 외경, 9mm의 내경 및 200mm의 길이를 가진 석영관으로 이루어졌다. 반응기에서 서로 대향된 전극들은 SUS316으로 이루어졌다. 그 다음, 석영관은 물과 핵산을 부피비 1:1로 충전되었다. 석영관 내에 충전된 상기 원료들은 반응기내에서 두 층들(핵산인 상층 및 물인 하층)로 분리되었다. 전극들은, 반응기에서 원료들의 두 층들에 의해 형성된 계면을 따라

서로 대향되게 위치되고, 일정한 전압이 인가됨에 따라 전극들 사이에 DC펄스방전이 발생하였다. 반응은 상온(313K)에서 수행되었다. 그 다음, 생성된 후 반응기에 형성된 배출구로부터 1분간 배출된 가스량이 가스크로마토그래피를 이용하여 측정되었다. 실시된 측정결과들은 표 1에서 보여진다. 표 1의 '전압'에서 화살표의 좌측의 수치는 '절연파괴 전압(breakdown voltage)'을 나타내고, 우측의 수치는 '정상방전전압(steady-state discharge voltage)'을 나타낸다. 표 1의 '전극위치'에서 '물'의 의미는, 전극 사이에 물에 의해 차지되는 부분이 많은 조건(계면측으로 기울어진 계면)이고, 'hexan'의 의미는 전극 사이에 hexan에 의해 차지되는 부분이 많은 조건(물측으로 기울어진 계면)이며, 공란(blank)은 계면이 전극들의 거의 중앙에 위치되는 조건을 의미한다.

[표 1]

Run No.	전류(mA)	전압(kV)	전극갭(mm)	전극위치	H <sub>2</sub> μ mol	CO μ mol	CO <sub>2</sub> μ mol
1	4	-0.6→-0.3	<0.1		150.1	4.8	2.1
2	4	-0.4→-0.3	<0.1		152.4	3.0	1.7
3	6	-7~-6→-0.3	<0.1		214.8	2.5	2.0
4	4	-1.5→-0.7	~1		63.7	5.2	1.5
5	4	-0.7→-0.5	<0.1		99.2	3.7	1.5
6	4	-1.5~-1.1→-0.4	1	hexan	113.2	2.2	1.6
7	4	-1.5~-1.1→-0.5	1	hexan	102.6	3.0	1.2
8	4	-1.5~-1.1→-0.5	1	물	118.7	2.2	1.7
9	4	-1.1~-0.5→-0.6	1	물	110.7	2.0	1.7
10	4	-0.7~-0.4→-0.3	1	물	162.2	1.6	2.0
11	4	-1.2~-0.8→-0.4~-0.5	1	물	165.8	2.1	2.5
12	6	-1→-0.3~-0.4	1	물	236.8	1.4	2.0
13	6	-0.8→-0.3	1	물	249.5	1.4	2.2
14	4	-0.7→-0.1	1	물	159.4	1.4	1.7
15	4	-1.2~-1→-0.4~-0.5	1	물	144.3	1.1	3.8
16	4	-1.5→-0.6~-0.7	1	hexan	136.8	1.7	1.8
17	4	-1.5~-1.3→-0.7~-0.9	1	hexan	121.8	0.8	2.2

표 1에서 보는 바와 같이, 반응은 DC펄스방전에 의해 진행되어 수소와 일산화탄소를 생성하는 것이 확인되었다. 따라서, 얻어진 상기 생성물들의 양은, 후술되는 혼합액을 사용하는 경우보다 3 내지 10배정도 많았다. 아세틸렌과 같은 부산물은 검출되지 않았다. 그 결과, 전극들이 계면에 대하여 이동되는 경우에도 수소와 일산화탄소는 변함없이 생성되었다.

## 실시예 2

본 실시예는, 석영관에 충전된 원료로서 물과 메탄올(부피비 1:1)을 혼합하여 구성되는 것을 제외하고는, 상술된 실시예 1과 동일한 조건들에서 DC펄스방전을 수행함으로써 실시되었다. 생성된 가스측정들의 결과들은 아래의 표 2에서 보여진다.

[표 2]

Run No.	전류(mA)	전압(kV)	전극갭(mm)	H <sub>2</sub> μ mol	CO μ mol	CO <sub>2</sub> μ mol

1	3	-2.4→-0.4	0.1	13.4	0.8	2.7
2	3	-0.8→-0.3	0.1	14.8	0.7	2.9
3	5	-3.1→-0.3	0.1	28.7	0.7	3.6
4	5	-3.2→-0.3	0.1	25.2	0.7	3.4
5	8	-3.1→-0.4	0.1	66.9	0.3	4.8
6	3	-1.8→-0.6	0.5	69.7	0.6	2.6
7	3	-1.8→-0.7	0.5	99.6	0.7	3.1
8	5	-4.1→-0.8	0.5	23.6	0.9	5.0
9	5	-4.1→-0.6	0.5	26.2	0.8	4.4

표 2에서 보는 바와 같이, 혼합액에 DC펄스방전을 수행함으로써 목적의 수소와 일산화탄소가 생성될 수 있었다. 아세틸렌과 같은 부산물은 검출되지 않았다.

### 실시예 3

본 실시예는, 석영관에 충전되는 원료로서, 물과 에탄올(부피비 1:1 또는 1:2)을 혼합하여 구성되는 것을 제외하고는, 상술된 실시예 1과 동일조건들에서 DC펄스방전을 수행함으로써 실시되었다. 생성된 가스의 측정들의 결과들은 아래의 표 3에서 보여진다.

[표 3]

Run No.	전류(mA)	전압(kV)	전극갭(mm)	H <sub>2</sub> μmol	CO μmol	CO <sub>2</sub> μmol	부피비 C <sub>2</sub> H <sub>5</sub> OH/H <sub>2</sub> O
1	3	-2.4→-0.4	0.1	20.4	0.8	1.6	1/1
2	3	-0.8→-0.3	0.1	25.7	0.5	1.4	1/1
3	5	-3.1→-0.3	0.1	69.7	0.5	2.5	1/1
4	5	-3.2→-0.3	0.1	62.9	0.4	1.8	1/1
5	3	-3.1→-0.4	0.1	27.2	0.4	1.9	1/2
6	3	-1.8→-0.6	0.1	27.5	0.3	1.8	1/2
7	5	-1.8→-0.7	0.1	63.7	0.4	2.4	1/2
8	5	-4.1→-0.8	0.1	64.2	0.4	1.5	1/2

표 3에서 보는 바와 같이, 원료들로서 물과 에탄올을 이용한 경우에도 전술된 실시예 2와 마찬가지로, DC펄스방전을 수행함으로써 목적의 수소와 일산화탄소가 생성될 수 있었다. 아세틸렌과 같은 부산물은 검출되지 않았다.

### 산업상 이용 가능성

이상과 같이, 본 발명에 따른 리포밍방법은, 탄화수소 또는 산소함유화합물과 물을 포함한 액체에서 매우 적은 전기량으로 펄스방전을 행함으로써 상온상압에서 유리하게 실시될 수 있다. 목적의 생성물들은 가스형태로 얻을 수 있기 때문에, 생성물들을 미반응물질들과 분리할 필요가 없다. 아세틸렌과 같은 부산물들은 물과 탄화수소 또는 산소함유성분에 흡수되어, 보다 순수한 생성물들을 생성할 수 있다.

(57) 청구의 범위

**청구항 1.**

탄화수소 또는 산소함유화합물과 물을 포함한 액체에서 펄스방전에 의하여 상기 탄화수소 또는 산소함유화합물을 상기 물과 반응시키는 것을 특징으로 하는 수소와 일산화탄소를 생성하는 액상리포밍방법.

**청구항 2.**

제1항에 있어서, 상기 펄스방전은 상기 탄화수소 또는 산소함유화합물과 물 사이에 형성된 계면을 따라 수행되는 것을 특징으로 하는 액상리포밍방법.

**청구항 3.**

제1항에 있어서, 상기 펄스방전은 탄화수소 또는 산소함유화합물과 물의 혼합액에서 수행되는 것을 특징으로 하는 액상리포밍방법.

**청구항 4.**

제1항 내지 제3항 중 어느 한 항에 있어서, 상기 탄화수소 또는 산소함유화합물은 지방족탄화수소, 방향족탄화수소, 알코올, 에테르, 알데히드, 케톤 및 에스테르로부터 선택된 1종 이상인 것을 특징으로 하는 액상리포밍방법.

**청구항 5.**

제1항 내지 제3항 중 어느 한 항에 있어서, 액상리포밍은 촉매의 비존재하에서 수행되는 것을 특징으로 하는 액상리포밍방법.

**청구항 6.**

제4항에 있어서, 액상리포밍은 촉매의 비존재하에서 수행되는 것을 특징으로 하는 액상리포밍방법.

**청구항 7.**

제1항 내지 제3항 중 어느 한 항에 있어서, 액상리포밍은 촉매와 조합하여 수행되는 것을 특징으로 하는 액상리포밍방법.

**청구항 8.**

제4항에 있어서, 액상리포밍은 촉매와 조합하여 수행되는 것을 특징으로 하는 액상리포밍방법.

**청구항 9.**

제1항 내지 제3항 중 어느 한 항에 있어서, 상기 생성된 일산화탄소는 수증기와 더 반응하여 수소를 얻는 것을 특징으로 하는 액상리포밍방법.

**청구항 10.**

제4항에 있어서, 상기 생성된 일산화탄소는 수증기와 더 반응하여 수소를 얻는 것을 특징으로 하는 액상리포밍방법.

**청구항 11.**

제5항에 있어서, 상기 생성된 일산화탄소는 수증기와 더 반응하여 수소를 얻는 것을 특징으로 하는 액상리포밍방법.

**청구항 12.**

제6항에 있어서, 상기 생성된 일산화탄소는 수증기와 더 반응하여 수소를 얻는 것을 특징으로 하는 액상리포밍방법.

**청구항 13.**

제7항 또는 제8항에 있어서, 상기 생성된 일산화탄소는 수증기와 더 반응하여 수소를 얻는 것을 특징으로 하는 액상리포밍방법.

**청구항 14.**

제1항 내지 제3항 중 어느 한 항에 기재된 액상리포밍방법을 수행하기 위한 장치에 있어서, 반응기, 상기 반응기 내에 수용된 전극들, 상기 전극들에 직류전류를 인가하기 위한 직류전원, 및 생성된 수소와 일산화탄소를 배출하기 위한 배출구를 구비하는 것을 특징으로 하는 액상리포밍장치.

**청구항 15.**

제4항에 기재된 액상리포밍방법을 수행하기 위한 장치에 있어서, 반응기, 상기 반응기 내에 수용된 전극들, 상기 전극들에 직류전류를 인가하기 위한 직류전원, 및 생성된 수소와 일산화탄소를 배출하기 위한 배출구를 구비하는 것을 특징으로 하는 액상리포밍장치.

청구항 16.

제5항에 기재된 액상리포밍방법을 수행하기 위한 장치에 있어서, 반응기, 상기 반응기 내에 수용된 전극들, 상기 전극들에 직류전류를 인가하기 위한 직류전원, 및 생성된 수소와 일산화탄소를 배출하기 위한 배출구를 구비하는 것을 특징으로 하는 액상리포밍장치.

청구항 17.

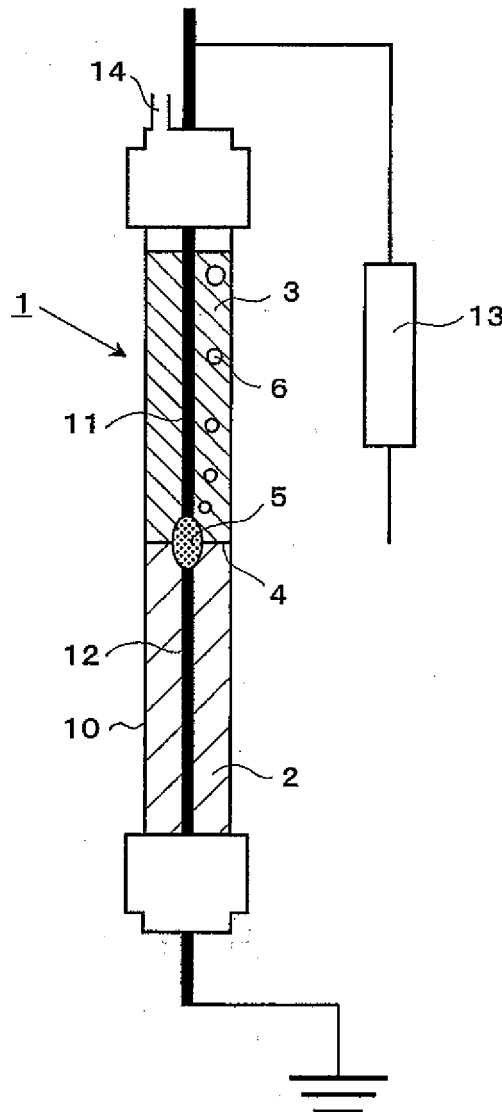
제6항에 기재된 액상리포밍방법을 수행하기 위한 장치에 있어서, 반응기, 상기 반응기 내에 수용된 전극들, 상기 전극들에 직류전류를 인가하기 위한 직류전 원, 및 생성된 수소와 일산화탄소를 배출하기 위한 배출구를 구비하는 것을 특징으로 하는 액상리포밍장치.

청구항 18.

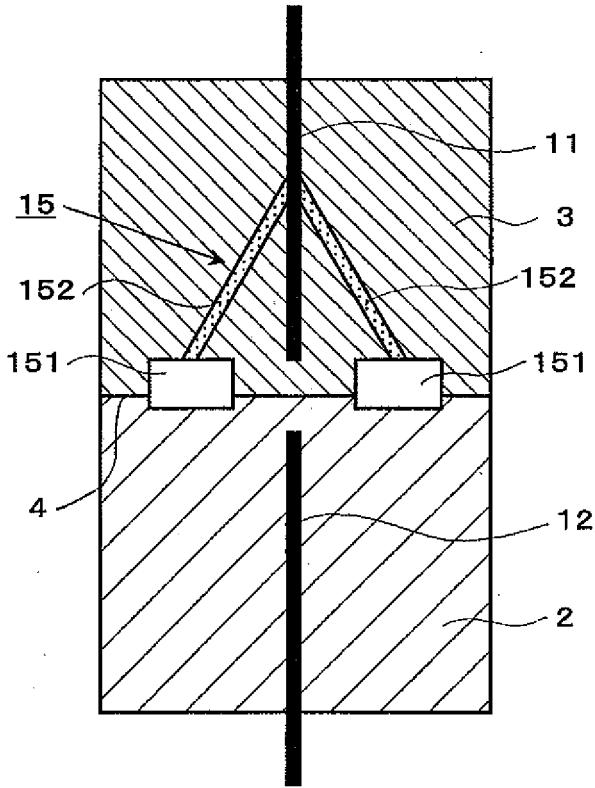
제2항에 기재된 액상리포밍방법을 수행하기 위한 장치에 있어서, 반응기, 상기 반응기 내에 수용된 전극들, 상기 전극들에 직류전류를 인가하기 위한 직류전원, 생성된 수소와 일산화탄소를 배출하기 위한 배출구, 및 상기 계면이 상기 전극들 사이에 위치되도록 제어하기 위한 전극위치제어부를 구비하는 것을 특징으로 하는 액상리포밍장치.

도면

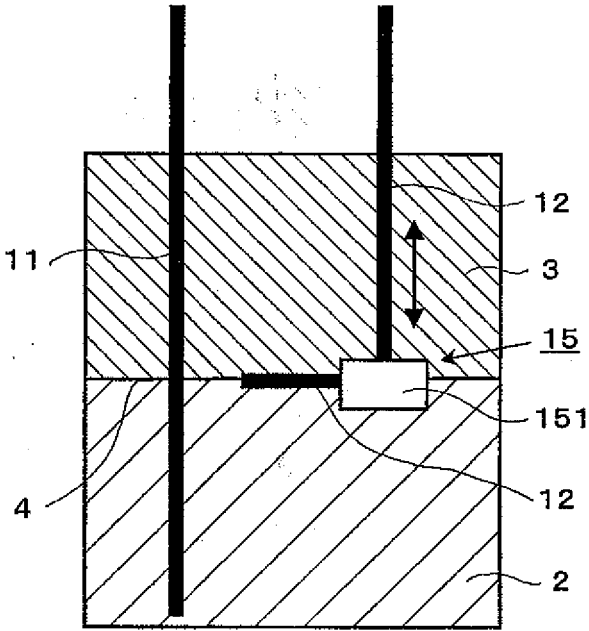
**Figure 1**



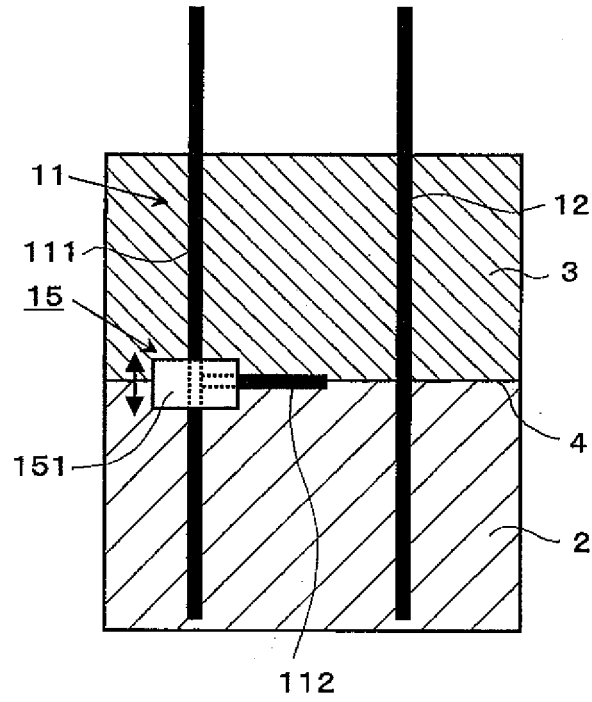
도면2



도면3



도면 1



도면5

